# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

### **BEST AVAILABLE IMAGES**

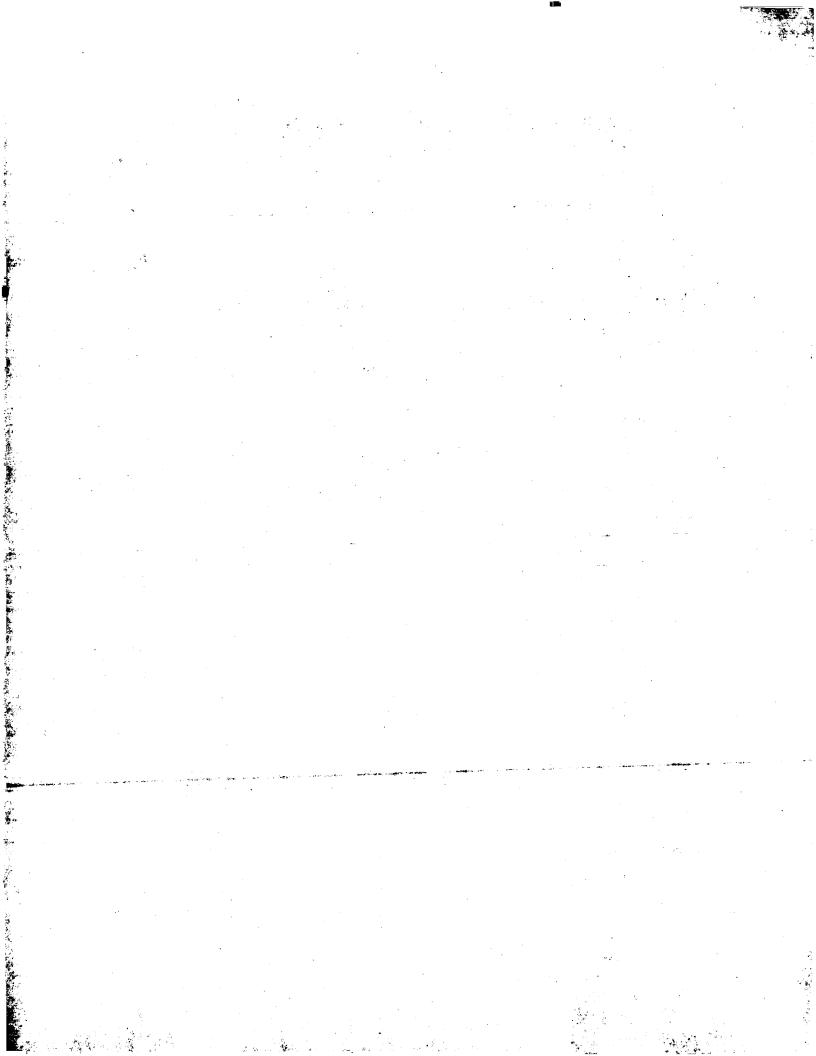
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGEN'I'UM Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A01N 35/06, 41/10, 43/08, 43/16

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 98/41089

**A1** 

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

24. September 1998 (24.09.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/01431

(22) Internationales Anmeldedatum:

12. März 1998 (12.03.98)

(30) Prioritätsdaten:

620/97

14. März 1997 (14.03.97)

CH

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser AT US): NO-VARTIS AG [CH/CH]; Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH).
- (71) Anmelder (nur für AT): NOVARTIS-ERFINDUNGEN VER-WALTUNGSGESELLSCHAFT MBH [AT/AT]; Brunner Strasse 59, A-1235 Vienna (AT).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KERBER, Elmar [DE/DE]; Niederwihl 131, D-79733 Görwihl (DE). RÜEGG, Willy [CH/CH]; Felmetweg 6, CH-5073 Gipf-Oberfrick (CH).
- (74) Anwalt: BECKER, Konrad; Novartis AG, Patent- und Markenabteilung, Lichtstrasse 35, CH-4002 Basel (CH).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT. AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL. TJ. TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR. GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD,

#### Veröffentlicht

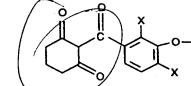
TG).

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: NOVEL HERBICIDES

(54) Bezeichnung: NEUE HERBIZIDE



(1)



(i)

(57) Abstract

The invention concerns a method of combating undesired plant growth in cereal cultivation, characterized in that an active substance of formula (I), in which X is halogen and Y is  $-S(O)_mR$  or a radical of formula (i), in which R is  $C_1-C_4$  alkyl or  $C_2-C_4$  alkenyl, Z is a direct chemical bond or CH2 and m is 0.1 or 2, m being 0 when R is C2-C4alkenyl, or a salt of the compound of formula (I) or an agent containing these active substances in a herbicidally active amount is applied to the plants or their habitat.

#### (57) Zusammenfassung

Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums in Kulturen von Getreide, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Wirkstoff der Formel (I), worin X Halogen und Y -S(O)<sub>m</sub>R oder ein Rest der Formel (i) ist, worin R C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, Z eine direkte chemische Bindung oder CH2 und m 0,1 oder 2 ist, wobei m 0 ist, wenn R C2-C4-Alkenyl ist, oder ein Salz der Verbindung der Formel (I) oder ein diese Wirkstoffe enthaltendes Mittel in einer herbizid wirksamen Menge 30f die Pflanzen oder deren Lebensraum appliziert.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenicn	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
ΑT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΛU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	ТJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
ВJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	I.R	Liberia	SG	Singapur		

#### Neue Herbizide

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen, insbesondere Kulturen von Getreide.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums in Getreide, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Wirkstoff der Formel I

worin X Halogen und Y -S(O)mR oder ein Rest der Formel ist, worin R C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, Z eine direkte chemische Bindung oder CH<sub>2</sub> und m 0,1 oder 2 ist, wobei m 0 ist, wenn R C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl ist,

oder ein Salz der Verbindung der Formel I oder ein diese Wirkstoffe enthaltendes Mittel in einer herbizid wirksamen Menge auf die Pflanzen oder deren Lebensraum appliziert.

Die erfindungsgemäss verwendeten Cyclohexandionherbizide der Formel I und ihre Herstellung sind beispielsweise in JP 8-136464 beschrieben.

Die Erfindung umfaßt ebenfalls die Verwendung von Salzen, die die Verbindungen der Formel I mit Aminen, Alkali- und Erdalkalimetallbasen oder quaternären Ammoniumbasen bilden können.

Unter den Alkali- und Erdalkalimetallhydroxiden als Salzbildner sind die Hydroxide von Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium hervorzuheben, insbesondere aber die von Natrium oder Kalium.

Als Beispiele für zur Ammoniumsalzbildung geeignete Amine kommen sowohl Ammoniak wie auch primäre, sekundäre und tertiäre C1-C18-Alkylamine, C1-C4-Hydroxyalkylamine und C2-C4-Alkoxyalkylamine in Betracht, beispielsweise Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, iso-Propylamin, die vier isomeren Butylamine, n-Amylamin, iso-Amylamin, Hexylamin, Heptylamin, Octylamin, Nonylamin, Decylamin, Pentadecylamin, Hexadecylamin, Heptadecylamin, Octadecylamin, Methyl-ethylamin, Methyl-iso-propylamin, Methylhexylamin, Methyl-nonylamin, Methyl-pentadecylamin, Methyl-octadecylamin, Ethylbutylamin, Ethyl-heptylamin, Ethyl-octylamin, Hexyl-heptylamin, Hexyl-octylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Di-iso-propylamin, Di-n-butylamin, Di-namylamin, Di-iso-amylamin, Dihexylamin, Diheptylamin, Dioctylamin, Ethanolamin, n-Propanolamin, iso-Propanolamin, N,N-Diethanolamin, N-Ethylpropanolamin, N-Butylethanolamin, Allylamin, n-Butenyl-2-amin, n-Pentenyl-2-amin, 2,3-Dimethylbutenyl-2amin, Di-butenyl-2-amin, n-Hexenyl-2-amin, Propylendiamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin, Tri-iso-propylamin, Tri-n-butylamin, Tri-iso-butylamin, Tri-sek.-butylamin, Tri-n-amylamin, Methoxyethylamin und Ethoxyethylamin; heterocyclische Amine wie z.B. Pyridin, Chinolin, iso-Chinolin, Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin, Indolin, Chinuclidin und Azepin; primäre Arylamine wie z.B. Aniline, Methoxyaniline, Ethoxyaniline, o,m,p-Toluidine, Phenylendiamine, Benzidine, Naphthylamine und o,m,p-Chloraniline; insbesondere aber Triethylamin, iso-Propylamin und Di-iso-propylamin.

Bevorzugt werden solche Verbindungen der Formel I verwendet, worin X Brom und Y -SCH<sub>3</sub> ist.

Als weitere bevorzugte Einzelverbindungen aus dem Umfang der Formel I sind die in der folgenden Tabelle 1 zusammengefassten Verbindungen zu nennen:

Tabelle 1: Verbindungen der Formel I

Verb. Nr.	×	Υ
1.01	Cl	SCH₃
1.02	Br	SCH₃
1.03	Cl	SC₂H₅
1.04	Br	SC₂H₅
1.05	CI	S-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
1.06	Br	S-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
1.07	CI	S-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
1.08	Br	S-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
1.09	CI	S-n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
1.10	Br	S-n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
1.11	CI	S-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>
1.12	Br	S-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>
1.13	CI	S-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>
1.14	Br	S-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>
1.15	CI	
1.16	Br	
1.17	CI	
1.18	Br	

Für die erfindungsgemäße Verwendung der Verbindungen der Formel I oder diese enthaltende Mittel kommen alle in der Landwirtschaft üblichen Applikationsmethoden wie z.B. preemergente Applikation, postemergente Applikation und Saatbeizung, sowie verschiedene Methoden und Techniken in Betracht, wie beispielsweise die kontrollierte Wirkstoffabgabe. Der postemergenten Applikation kommt dabei besondere Bedeutung zu.

Dazu wird der Wirkstoff in Lösung auf mineralische Granulatträger oder polymerisierte Granulate (Harnstoff/Formaldehyd) aufgezogen und getrocknet. Gegebenenfalls kann zusätzlich ein Überzug aufgebracht werden (Umhüllungsgranulate), der es erlaubt, den Wirkstoff über einen bestimmten Zeitraum dosiert abzugeben.

Die Verbindungen der Formel I können in unveränderter Form, d.h. wie sie in der Synthese anfallen, eingesetzt werden, vorzugsweise verarbeitet man sie aber auf übliche Weise mit den in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Hilfsmitteln z.B. zu emulgierbaren Konzentraten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten oder Mikrokapseln. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Benetzen, Verstreuen oder Gießen werden gleich wie die Art der Mittel, den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt.

Die Formulierungen, d.h. die den Wirkstoff der Formel I bzw. mindestens einen Wirkstoff der Formel I und in der Regel einen oder mehrere feste oder flüssige Formulierungshilfsmittel enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit den Formulierungshilfsmitteln wie z.B. Lösungsmittel oder festen Trägerstoffe. Ferner können zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) bei der Herstellung der Formulierungen verwendet werden.

Als Lösungsmittel können in Frage kommen: Aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C<sub>8</sub> bis C<sub>12</sub>, wie z.B. Xylolgemische oder substituierte Naphthaline, Phthalsäureester wie Dibutyl- oder Dioctylphthalat, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, Alkohole und Glykole, sowie deren Ether und Ester wie Ethanol, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder N,N-Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls epoxidierte Pflanzenöle wie epoxidiertes Kokosnußöl oder Sojaöl; oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z.B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehle verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften der Formulierung können

WO 98/41089 PCT/EP98/01431

- 5 -

auch hochdisperse Kieselsäure oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen poröse Typen wie z.B. Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nicht sorptive Trägermaterialien z.B. Calcit oder Sand in Frage. Darüber hinaus kann eine Vielzahl von vorgranulierten Materialien anorganischer oder organischer Natur wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände verwendet werden.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside und Tensidgemische mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht.

Geeignete anionische Tenside können sowohl sog. wasserlösliche Seifen wie wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein.

Als Seifen seien die Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren (C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>), wie z.B. die Na- oder K-Salze der Öl- oder Stearinsäure, oder von natürlichen Fettsäuregemischen genannt, die z.B. aus Kokosnuß- oder Talgöl gewonnen werden können. Ferner sind auch die Fettsäure-methyl-taurinsalze zu erwähnen.

Häufiger werden jedoch sog. synthetische Tenside verwendet, insbesondere Fettalkoholsulfonate, Fettalkoholsulfate, sulfonierte Benzimidazolderivate oder Alkylarylsulfonate.

Die Fettalkoholsulfonate oder -sulfate liegen in der Regel als Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze vor und weisen einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen auf, wobei Alkyl auch den Alkylteil von Acylresten einschließt, z.B. das Na- oder Ca-Salz der Ligninsulfonsäure, des Dodecylschwefelsäureesters oder eines aus natürlichen Fettsäuren hergestellten Fettalkoholsulfatgemisches. Hierher gehören auch die Salze der Schwefelsäureester und Sulfonsäuren von Fettalkohol-Ethylenoxid-Addukten. Die sulfonierten Benzimidazolderivate enthalten vorzugsweise 2 Sulfonsäuregruppen und einen Fettsäurerest mit 8-22 C-Atomen. Alkylarylsulfonate sind z.B. die Na-, Ca- oder Triethanolaminsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, der Dibutylnaphthalinsulfonsäure, oder eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensationsproduktes.

Ferner kommen auch entsprechende Phosphate wie z.B. Salze des Phosphorsäureesters eines p-Nonylphenol-(4-14)-Ethylenoxid-Adduktes oder Phospholipide in Frage.

Als nichtionische Tenside kommen in erster Linie Polyglykoletherderivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, die 3 bis 30 Glykolethergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis18 Kohlenstoffatome im Alkylrest der Alkylphenole enthalten können.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind die wasserlöslichen, 20 bis 250 Ethylenglykolethergruppen und 10 bis 100 Propylenglykolethergruppen enthaltenden Polyethylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Ethylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten
Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Ethylenglykoleinheiten.

Als Beispiele nichtionischer Tenside seien Nonylphenolpolyethoxyethanole, Ricinusölpolyglykolether, Polypropylen-Polyethylenoxidaddukte, Tributylphenoxypolyethoxyethanol, Polyethylenglykol und Octylphenoxypolyethoxyethanol erwähnt.

Ferner kommen auch Fettsäureester von Polyoxyethylensorbitan wie das Polyoxyethylensorbitan-trioleat in Betracht.

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quartäre Ammoniumsalze, welche als N-Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl- oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Die Salze liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Ethylsulfate vor, z.B. das Stearyltrimethylammoniumchlorid oder das Benzyldi-(2-chlorethyl)-ethylammoniumbromid.

Die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside, die auch in den erfindungsgemäßen Mitteln verwendet werden können, sind u.a. in "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1981 und M. und J.

17. 30

\*

Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81 beschrieben.

Die herbiziden Formulierungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-% Herbizid, 1 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 5 bis 99,8 Gew.-%, eines festen oder flüssigen Formulierungshilfsstoffes und 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-%, eines Tensides.

Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel.

Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren z.B. gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle (epoxydiertes Kokosnußöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z.B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe enthalten.

Insbesondere setzen sich bevorzugte Formulierungen folgendermaßen zusammen: (% = Gewichtsprozent)

#### Emulgierbare Konzentrate:

Aktiver Wirkstoff:

1 bis 90 %, vorzugsweise 5 bis 50 %

oberflächenaktives Mittel:

5 bis 30 %, vorzugsweise 10 bis 20 %

Lösungsmittel:

15 bis 94 %, vorzugsweise 70 bis 85 %

#### Stäube:

Aktiver Wirkstoff:

0,1 bis 50 %, vorzugsweise 0,1 bis 1 %

festes Trägermittel:

99,9 bis 90 %, vorzugsweise 99,9 bis 99 %

#### Suspensions-Konzentrate:

Aktiver Wirkstoff:

5 bis 75 %, vorzugsweise 10 bis 50 %

Wasser:

94 bis 24 %, vorzugsweise 88 bis 30 %

oberflächenaktives Mittel:

1 bis 40 %, vorzugsweise 2 bis 30 %

WO 98/41089 PCT/EP98/01431

-8-

Benetzbare Pulver:

Aktiver Wirkstoff: 0,5 bis 90 %, vorzugsweise 1 bis 80 %

oberflächenaktives Mittel: 0,5 bis 20 %, vorzugsweise 1 bis 15 %

festes Trägermaterial: 5 bis 95 %, vorzugsweise 15 bis 90 %

Granulate:

Aktiver Wirkstoff: 0,1 bis 30 %, vorzugsweise 0,1 bis 15 %

festes Trägermittel: 99,5 bis 70 %, vorzugsweise 97 bis 85 %

Die Wirkstoffe der Formel I werden in der Regel auf die Pflanze oder deren Lebensraum mit Aufwandmengen von 0,010 bis 1 kg/ha, insbesondere 0,010 bis 0,5 kg/ha erfolgreich eingesetzt. Die für die erwünschte Wirkung erforderliche Dosierung kann durch Versuche ermittelt werden. Sie ist abhängig von der Art der Wirkung, dem Entwicklungsstadium der Kulturpflanze und des Unkrauts sowie von der Applikation (Ort, Zeit, Verfahren) und kann, bedingt durch diese Parameter, innerhalb weiter Bereiche variieren.

Die Verbindungen der Formel I zeichnen sich durch herbizide und wuchshemmende Eigenschaften aus, die sie zum Einsatz in Kulturen von Nutzpflanzen, insbesondere in Getreide und besonders bevorzugt in Gerste sowie zur nicht-selektiven Unkrautkontrolle befähigen.

Unter Kulturen sind auch solche zu verstehen, die durch konventionelle züchterische oder gentechnologische Methoden gegen Herbizide bzw. Herbizidklassen tolerant gemacht worden sind. Bei den zu bekämpfenden Unkräutern kann es sich sowohl um mono- als auch um dikotyle Unkräuter handeln, wie zum Beispiel Stellaria, Agrostis, Digitaria, Panicum, Brachiaria, Polygonum, Avena, Setaria, Sinapis, Lolium, Solanum, Echinochloa, Scirpus, Monochoria, Sagittaria, Bromus, Alopecurus, Sorghum halepense, Rottboellia, Cyperus, Abutilon, Sida, Xanthium, Amaranthus, Chenopodium, Ipomoea, Chrysanthemum, Galium. Viola und Veronica.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne sie zu beschränken.

# Formulierungsbeispiele für Wirkstoffe der Formel I (% = Gewichtsprozent)

F1. Emulsionskonzentrate	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff gem. Tabelle 1	5 %	10 %	25 %	50 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	6 %	8 %	6 %	8 %
Ricinusöl-polyglykolether	4 %	-	4 %	4 %
(36 Mol EO)				
Octylphenol-polyglykolether	-	4 %	-	2 %
(7-8 Mol EO)				Sep.
Cyclohexanon	-	-	10 %	20 %
Arom. Kohlenwasserstoff-	85 %	78 %	55 %	16 %
gemisch C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>				4,+
				.*

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnung mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

F2. Lösungen	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff gem. Tabelle 1	5 %	10 %	50 %	90 %
1-Methoxy-3-(3-methoxy-				
propoxy)-propan	-	20 %	20 %	-
Polyethylenglykol MG 400	20 %	10 %	-	-
N-Methyl-2-pyrrolidon	-	-	30 %	10 %
Arom. Kohlenwasserstoff-	<b>75</b> %	60 %	-	-
gemisch C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>				

Die Lösungen sind zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet.

F3. Spritzpulver	a)	b)	c)	d)
 Wirkstoff gem. Tabelle 1	5 %	25 %	50 %	80 %
Na-Ligninsulfonat	4 %	-	3 %	-
Na-Laurylsulfat	2 %	3 %	-	4 %
Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat	•	6 %	5 %	6 %
Octylphenol-polyglykolether	-	1 %	2 %	-
(7-8 Mol EO)				
Hochdisperse Kieselsäure	1 %	3 %	5 %	10 %
Kaolin	88 %	62 %	35 %	-

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

F4. Umhüllungs-Granulate	a)	b)	c)
Wirkstoff gem. Tabelle 1	0.1 %	5 %	15 %
Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	2 %	2 %
Anorg. Trägermaterial	99.0 %	93 %	83 %
(Ø 0.1 - 1 mm)			
wie z.B. CaCO <sub>3</sub> oder SiO <sub>2</sub>			

Der Wirkstoff wird in Methylenchlorid gelöst, auf den Träger aufgesprüht und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abgedampft.

F5. Umhüllungs-Granulate	a)	b)	c)
Wirkstoff gem. Tabelle 1	0.1 %	5 %	15 %
Polyethylenglykol MG 200	1.0 %	2 %	3 %
Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	1 %	2 %
Anorg. Trägermaterial	98.0 %	92 %	80 %
(Ø 0.1 - 1 mm)			

WO 98/41089 PCT/EP98/01431

wie z.B. CaCO<sub>3</sub> oder SiO<sub>2</sub>

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyethylenglykol angefeuchtete Trägermaterial gleichmäßig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

F6. Extruder-Granulate	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff gem. Tabelle 1	0.1 %	3 %	5 %	15 %
Na-Ligninsulfonat	1.5 %	2 %	3 %	4 %
Carboxymethylcellulose	1.4 %	2 %	2 %	2 %
Kaolin	97.0 %	93 %	90 %	79 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschließend im Luftstrom getrocknet.

F7. Stäubemittel	a)	b)	c)
Wirkstoff gem. Tabellen 1	0.1 %	1 %	5 %
Talkum	39.9 %	49 %	35 %
Kaolin	60.0 %	50 %	60 %

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit den Trägerstoffen vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

F8. Suspensions-Konzentrate	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff gem. Tabelle 1	3 %	10 %	25 %	50 %
Ethylenglykol	5 %	5 %	5 %	5 %
Nonylphenol-polyglykolether	-	1 %	2 %	-
(15 Mol EO)				
Na-Ligninsulfonat	3 %	3 %	4 %	5 %
Carboxymethylcellulose	1 %	1 %	1 %	1 %

WO 98/41089	PCT/EP98/01431
-------------	----------------

- 12 -

37%ige wäßrige Formaldehyd-	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %
Lösung				
Silikonöl-Emulsion	0.8 %	0.8 %	0.8 %	0.8 %
Wasser	87 %	79 %	62 %	38 %

Der feingemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

WO 98/41089 PCT/EP98/01431

- 13 -

#### Biologische Beispiele

Tabelle B1

Sinapis

Stellaria

#### Beispiel B1: Herbizidwirkung nach dem Auflaufen der Pflanzen (post-emergente Wirkung)

Monokotyle und dikotyle Testpflanzen werden in Kunststofftöpfen unter Gewächshausbedingungen in Standarderde angezogen. Die Applikation der Prüfsubstanzen erfolgt im 3- bis 6-Blattstadium der Testpflanzen. Die Prüfsubstanzen werden in wäßriger Suspension (hergestellt aus einem 25 %igen Spritzpulver (Beispiel F3, b)) entsprechend der Dosierung von 500 bis 60g AS/ha aufgesprüht (500 I Wasser/ha). Nach Applikation werden die Testpflanzen im Gewächshaus unter optimalen Bedingungen weiterkultiviert. Nach 3 Wochen Testdauer wird der Versuch mit einer neunstufigen Boniturskala ausgewertet (1 = vollständige Schädigung, 9 = keine Wirkung). Boniturnoten von 1 bis 4 (insbesondere 1 bis 3) bedeuten eine gute bis sehr gute Herbizidwirkung; Boniturnoten von 6 bis 9 (insbesondere 7 bis 9) zeigen eine gute bis sehr gute Toleranz bei der Kulturpflanze.

Aus den in den folgenden Tabellen B1 und B2 zusammengestellten Daten geht hervor, dass die erfindungsgemäss verwendeten Cyclohexandionherbizide Unkräuter in Kulturen von Gerste selektiv bekämpfen können.

Verb. Nr.	Aufwandmengen (g/ha)			
1.02	500	250	125	60
Gerste	8	9	9	9
Alopecurus	2	3	3	3
Avena	2	2	3	3
Amaranthus	3	3	3	3
Chenopodium	2	2	2	2
Polygonum	3	3	3	3

2

2

1

2

2

3

2

4

- 14 -

Galium 2 2 3 4

Tabelle B2

Verb. Nr.	Aufwandmengen (g/ha)			
1.16	500	250	125	60
Gerste	8	8	9	9
Alopecurus	3	3	4	5
Avena	3	4	4	7
Amaranthus	3	3	3	3
Chenopodium	3	3	3	3
Polygonum	2	2	2	4
Sinapis	2	2	2	2
Stellaria	2	2	2	3
Galium	2	2	3	4

Dieselben Resultate werden erhalten, wenn man die Verbindungen der Formel I gemäß einem der Beispiele F1 bis F8 formuliert.

PCT/EP98/01431 WO 98/41089

- 15 -

#### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums in Kulturen von Getreide, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Wirkstoff der Formel I

worin X Halogen und Y -S(O)mR oder ein Rest der Formel ist, worin R C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C2-C4-Alkenyl, Z eine direkte chemische Bindung oder CH2 und m 0,1 oder 2 ist, wobei m 0 ist, wenn R C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl ist, oder ein Salz der Verbindung der Formel I oder ein diese Wirkstoffe enthaltendes Mittel in einer herbizid wirksamen Menge auf die Pflanzen oder deren Lebensraum appliziert.

- 2. Verfahren gemäß Anspruch1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Wirkstoffmenge von 0,010 bis 1kg/ha, insbesondere 0,010 bis 0,5 kg/ha appliziert.
- 3. Herbizides und den Pflanzenwuchs hemmendes Mittel zur Verwendung im Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln einen herbizid wirksamen Gehalt an Verbindung der Formel I oder eines Salzes der Verbindung der Formel I aufweist.
- 4. Mittel gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es zwischen 0,1 % und 95% Wirkstoff der Formel Lenthält.
- 5. Verwendung eines Mittels gemäß Anspruch 3 zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwachstum in Kulturen von Getreide, insbesondere Gerste.

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No PCT/FP 98/01431

	<del></del>	PCI/EP 98	7 01431
IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER A01N35/06 A01N41/10 A01N43	/08 A01N43/16	
According to	o International Patent Classification(IPC) or to both national classi	lication and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum de IPC 6	ecumentation searched (classification system followed by classific $A01N$	ation symbols;	
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the extent Ind	at such documents are included in the fields se	earched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data	base and, where practical, search terms used	)
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		*
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	reievant passages	Relevant to claim No.
Х.Р	WO 97 45404 A (HOKKO CHEM IND C :SHIMOZONO TAKUROU (JP): MORITA OHNO T) 4 December 1997 siehe Zusammenfassung		1-5
Α	WO 90 05712 A (ICI AMERICA INC) 1990 	31 May	
Funt	ner documents are listed in the continuation of box C	X Patent family members are tisted	in annex.
`Special cal	tegories of cited documents	<u> </u>	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
"A" docume consid: "E" earlier of filing docume which is citation."O" docume	ent defining the general state of the art which is not ered to be of particular relevance document but published on or after the international ate in which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another nor other special reason (as specified) and referring to an oral disclosure, use, exhibition or	"T" later document published after the inte or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or th invention  "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or canno involve an inventive step when the document of particular relevance; the cannot be considered to involve an indocument is combined with one or midocument is combined with one or midocument is combined with one or midocument.	the application but early underlying the claimed invention to considered to comment is taken alone claimed invention iventive step when the
other n "P" docume later th	neans ont published prior to the international filing date but an the priority date claimed	ments, such combination being obvio in the art. "&" document member of the same patent	·
Date of the a	actual completion of theinternational search	Date of mailing of the international sea	arch report
2	l August 1998	28/08/1998	
Name and n	nailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	Authorized officer	
	Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nt, Fax: (+31-70) 340-3016	Decorte, D	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

1

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal al Application No PCT/EP 98/01431

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	İ	Publication date
WO 9745404	Α	04-12-1997	AU	2977397	A	05-01-1998
			JP	10059929	Α	03-03-1998
WO 9005712	Α	31-05-1990	US	4957538	Α	18-09-1990
			ΑT	123752	Τ	15-06-1995
			AU		В	01-04-1993
			ΑU	4743390	Α	12-06-1990
			CA	2003172	Α	18-05-1990
			CN	1043311	A.B	27-06-1990
			CZ	8906490	Α	18-02-1998
			DE	68923088	D	20-07-1995
			DE	68923088	T	26-10-1995
			EP	0444152	Α	04-09-1991
			ES	2073561	T	16-08-1995
			HR	940867	Α	31-10-1997
			IL	92341	Α	21-10-1994
			JP	2714479	В	16-02-1998
			JP	4501726	T	26-03-1992
			PH	26116	Α	24-02-1992
			RU	2045512	С	10-10-1995
			TR	24909	Α	01-07-1992

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/FP 98/01431

		101/61 90	701431
A. KLASSII IPK Ó	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES A01N35/06 A01N41/10 A01N43/0	08 A01N43/16	
Hach der Ini	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	ssifikation und der IPK	
B. RECHER	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchier IPK 6	ter Mindestorulstott. (Klassilikationssystem und Klassilikationssymbol A01N	ole )	
Recherenier	te aber nicht zum Mindestprufstöttigehorende Veröffentlichungen, so	owait diese unter die recherchierten Gebiete	tallen
Wahreng de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (h	Name der Datenbank und evil. verwendete S	Suchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr Anspruch Nr.
Х.Р	WO 97 45404 A (HOKKO CHEM IND CO ;SHIMOZONO TAKUROU (JP); MORITA k OHNO T) 4. Dezember 1997 see abstract	(EN (JP):	1-5
А	WO 90 05712 A (ICI AMERICA INC) 3	31. Mai	
Weite	ere Veroffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ⊧hmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
"A" Veroffer aber ni  'E" alteres I  Anmelo  "L" Veröffen  scheine  andere  soll ode  ausgeli  'O" Veröffer  eine Be  'P" Veröffer	Allichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, cht als besonders bedeutsam anzusehen ist. Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum veröffentlicht worden ist. allichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft eren zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer in im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur Erfindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeu kann allein aufgrund dieser Veröffentlicher Tätigkeit berühend betrai "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeu kann nicht als auf erfinderischer Tätigke werden, wenn die Veröffentlichungen dieser Kategone in diese Verbindung für einen Fachmann "8" Veröffentlichung, die Mitglied derselben.	worden ist und mit der zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden tung; die beanspruchte Erlindung hung nicht als neu oder auf chtet werden tung; die beanspruchte Erlindung alt beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und naheliegend ist
	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Red	cherchenberichts
	1. August 1998 oslanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	28/08/1998	
varie did P	Europaisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL · 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Decorte, D	
i	· · - · · · · · ·	i - ' -	

Formblatt PCT4SA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

1

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Palentfamilie genoren

PCT/EP 98/01431

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veroffentlichung	
WO	9745404	A	04-12-1997	AU	2977397 A	05-01-1998
				JP	10059929 A	03-03-1998
WO	9005712	Α	31-05-1990	US	4957538 A	18-09-1990
				ΑT	123752 T	15-06-1995
				AU	635725 B	01-04-1993
				AU	4743390 A	12-06-1990
				CA	2003172 A	18-05-1990
				CN	1043311 A.B	27-06-1990
				CZ	8906490 A	18-02-1998
				ÐE	68923088 D	20-07-1995
				DE	68923088 T	26-10-1995
				EP	0444152 A	04-09-1991
				ES	2073561 T	16-08-1995
	•			HR	940867 A	31-10-1997
				IL	92341 A	21-10-1994
				JP	2714479 B	16-02-1998
				JP	4501726 T	26-03-1992
				PH	26116 A	24-02-1992
				RU	2045512 C	10-10-1995
				TR	24909 A	01-07-1992

THIS PAGE BLANK (USPTO)